

①

⑤

Int. Cl. 2:

A 61 K 7/11

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DT 25 58 928 A1

⑪

## Offenlegungsschrift 25 58 928

⑫

Aktenzeichen: P 25 58 928.0

⑬

Anmeldestag: 29. 12. 75

⑭

Offenlegungstag: 8. 7. 76

⑯

Unionspriorität:

⑰ ⑱ ⑲

30. 12. 74 Luxemburg 71577

⑳

Bezeichnung:

Kosmetische Zubereitungen für Lacke und Wasserwellenlotitionen auf der Basis von Blockmischpolymerisaten

㉑

Anmelder:

L'Oreal, Paris

㉒

Vertreter:

Berg, W.J., Dipl.-Chem. Dr.rer. nat.; Stafp, O., Dipl.-Ing.; Schwabe, H.-G., Dipl.-Ing.; Sandmair, K., Dipl.-Chem. Dr.jur. Dr.rer.nat.; Pat-Anwälte, 8000 München

㉓

Erfinder:

Papantoniou, Christos, Epinay-sur-Seine; Gaetani, Quintino, Bondy (Frankreich)

DT 25 58 928 A1

DR. BERG DIPLOM.-ING. STAPE  
DIPL.-ING. SCHWABE DR. DR. SANDMAIR 2558928  
PATENTANWÄLTE  
8 MÜNCHEN 86, POSTFACH 860245

Anwaltsakte 26 660

29. DEZ. 1975

Be/Ro

L'OREAL  
Paris / Frankreich

---

"Kosmetische Zubereitungen für Lacke und Wasserwellen-lotionen auf der Basis von Blockmischpolymerisaten"

---

Erfinder: Christos PAPANTONIOU  
Quintino GAETANI

Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische Zuberei-tungen für Haare, im besonderen Lacke und Wasserwellen-lotionen, die als Harz Blockmischpolymerivate enthalten.

MB/S.170

609828/0983

-2-

TELE (089) 98 82 72  
98 70 43  
98 33 10

8 München 80, Mauerkircherstraße 45  
Telex: BERGSTAPPATENT München  
TELEX: 0524560 BERG d

Banken: Bayerische Versuchsbank München 453100  
Hypo-Bank München 389 2623  
Postcheck: München 453 43-908

Die Anmelderin hat bereits die Verwendung zahlreicher synthetischer Polymerisate und im besonderen die Verwendung bestimmter heterogener Polymerisate sowie bestimmte homogene Polymerisate für die Herstellung derartiger Zubereitungen vorgeschlagen.

Es wurde nunmehr gefunden, daß es ebenso möglich ist, ausgezeichnete Haarzubereitungen und im besonderen Lacke und Lotionen für Wasserwellen dadurch zu erhalten, daß man andere Polymerisatarten und namentlich Blockpolymerisate, und insbesondere Blockpolymerisate mit zwei oder drei Sequenzen besonderer Art verwendet.

Wie später noch ausgeführt, haben diese Polymerisate eine große Bedeutung, da es genügt, die Beschaffenheit der Sequenzen zu ändern, um Polymerisate mit unterschiedlichen Eigenschaften zu erhalten.

Diese Besonderheit der vorliegenden Blockpolymerisate hat einen großen Vorteil insbesondere bei der Herstellung von Zubereitungen in Form von Lacken oder Wasserwellenlotionen, da, wie bekannt, einige in wässriger oder wässrig-alkoholischer Lösung und andere nur in alkoholischer Lösung erhalten werden können.

Nachfolgend ist auf den Begriff der Blockpolymerisate einzugehen; es ist tatsächlich allgemein bekannt, daß unterschiedliche Monomeren, die Mischpolymerisate bilden, sich

in verschiedener Weise zur Bildung der polymeren Kette anordnen können, und daß allgemein Polymerisationsverfahren dahingehend eingestellt werden können, daß man verschiedene Typen von Polymerisaten erhält.

Im besonderen ist es mit einem genau bestimmten Polymerisationsverfahren möglich, Mischpolymerivate zu erhalten, deren Grundeinheiten nach der Species gruppiert sind, wobei diese Gruppierungen als "Sequenz" oder als "Block" bezeichnet werden.

Solche Mischpolymerivate werden im allgemeinen Blockmischpolymerivate bezeichnet.

Die Blockmischpolymerivate werden im allgemeinen aus zwei Polymerisaten gebildet, die in zwei oder drei Sequenzen auftreten, wobei jede Sequenz von gleichen Monomeren gebildet wird.

Es ist darauf hinzuweisen, daß die Anzahl der Sequenzen sich nach den vorgesehenen Verwendungen ändern können.

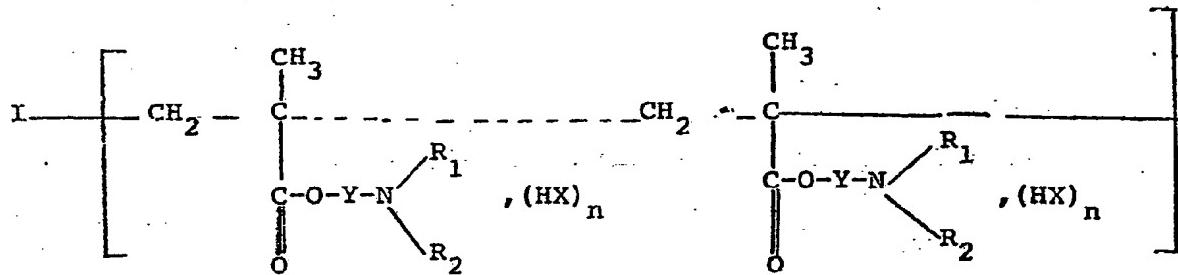
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind die Mischpolymerivate Mischpolymerivate mit zwei oder drei Sequenzen, d.h. daß die Verteilung der monomeren Grundeinheiten oder der Sequenzen in der polymeren Kette wie folgt schematisch dargestellt werden kann:

XXX .... XXXZZZ ... ZZZ (1)

oder in der folgenden Weise:

XXX .... XXXZZZ ... ZZZXXX ... XXX (2)

Die vorliegende Erfindung betrifft demgemäß eine kosmetische Zubereitung zur Haarbehandlung, im besonderen Lacke und Wasserwellenlotionen, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie in einem geeigneten kosmetischen Träger wenigstens ein Mischpolymerisat mit zwei oder drei Sequenzen enthält, wobei es einerseits wenigstens eine Sequenz (A) der nachfolgenden allgemeinen Formel enthält:

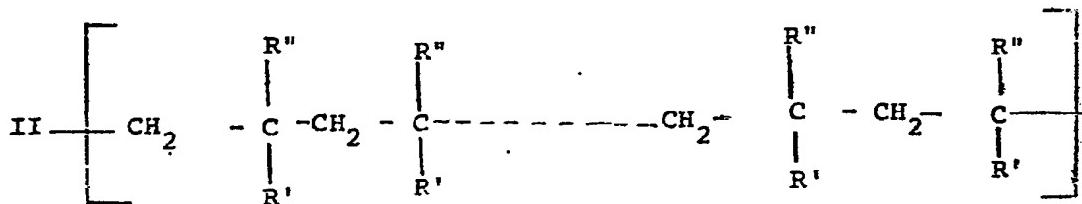


worin:

- Y eine gesättigte Kohlenwasserstoffkette mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Kohlenwasserstoffkette mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, die durch Heteroatome wie Schwefel oder Sauerstoff unterbrochen ist, darstellt,
- die Reste  $R_1$  und  $R_2$  gleich oder verschieden sind, und Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind,
- $n = 0$  oder  $1$  ist, und HX eine organische oder Mineralsäure, nämlich Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Milchsäure und/oder Essigsäure ist, und

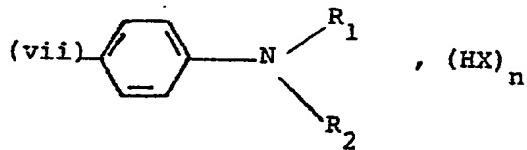
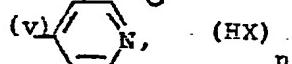
andererseits wenigstens eine Sequenz (B), die man durch Polymerisation eines auf anionischem Wege polymerisierbaren Monomers erhält.

Vorzugsweise weist die Sequenz (B), die man durch Polymerisation eines auf anionischem Wege polymerisierbaren Monomeren erhält, die nachfolgende allgemeine Formel auf:

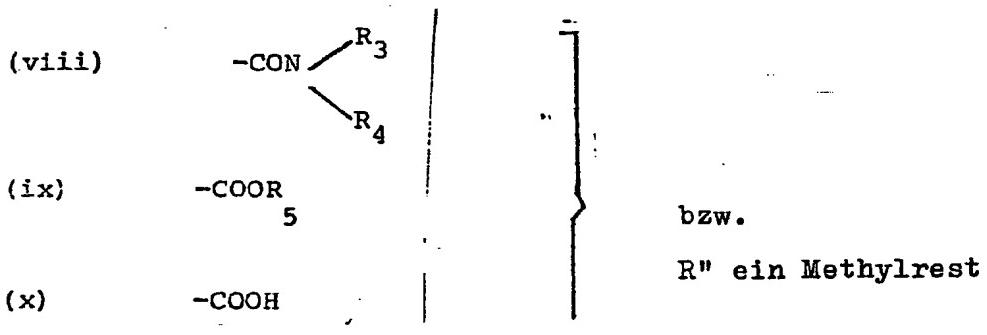


worin:

R' eine der nachfolgenden Gruppen ist, und



R'' ein Wasserstoffatom



ist, worin:

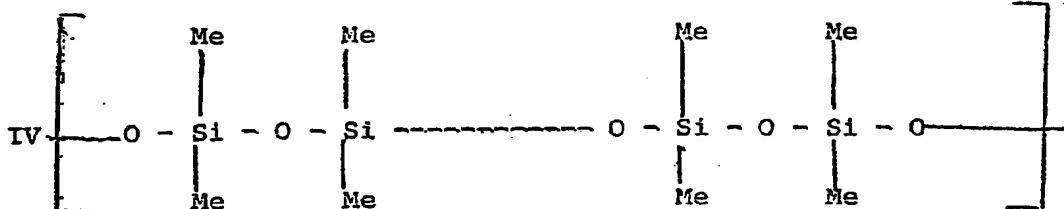
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, n und HX die gleichen Bedeutungen wie oben haben,  
R<sub>3</sub> eine gesättigte Kohlenwasserstoffkette mit 6 bis 18  
Kohlenstoffatomen, R<sub>4</sub> ein Methyl- oder Äthylrest und R<sub>5</sub>  
eine gesättigte Kohlenwasserstoffkette mit 1 bis 18 Koh-  
lenstoffatomen ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Reste R'  
solche der Formeln wie unten unter (i) und (ix) angegeben.

In einer anderen Ausführungsform geht die Sequenz (B)  
aus der Polymerisation von Äthylenoxid hervor und kann  
durch die nachfolgende allgemeine Formel dargestellt werden:



In einer anderen Ausführungsform der Erfindung geht die  
Sequenz (B) aus der Polymerisation von Hexamethylcyclo-  
trisiloxan oder Octamethyl-cyclo-tetrasiloxan hervor, und  
kann dargestellt werden durch die allgemeine Formel:



Unter Bezugnahme auf die oben angegebenen schematischen Formeln (1) und (2) können Polymerisate mit zwei oder drei Sequenzen die folgenden Formeln aufweisen:

- (i) AAA-BBB
- (ii) AAA-BBB-AAA oder
- (iii) BBB-AAA-BBB ,

worin die Sequenz (oder die Sequenzen) A der Formel I und die Sequenz (oder die Sequenzen) B der Formel II, III oder IV entsprechen.

Als Monomeren, die zur Bildung der Sequenzen A der Formel I führen können, sind die nachfolgenden Monomeren z.B. zu erwähnen:

Die Methacrylate von 2-(N,N-Dimethylamino)-äthyl, 2-(N,N-Diäthylamino)-äthyl, 2- $\angle 2'$ -(N,N-Dimethylamino)-äthoxy $\angle$ -äthyl und 2- $\angle 2'$ -(N,N-Diäthylamino)-äthoxy $\angle$ -äthyl.

Zu Monomeren, die zur Bildung der Sequenzen B der Formel II führen können, sind z.B. die nachfolgenden Monomeren zu erwähnen:

Styrol, 4-Methylstyrol, 2-Vinylpyridin, sein Chlorhydrat und sein Lactat, 4-Vinylpyridin, sein Chlorhydrat und sein Lactat, para-Dimethylaminostyrol, sein Chlorhydrat und Lactat, die Methacrylate von Methyl, Äthyl, Butyl, Hexyl, Octyl, Lauryl und Stearyl, Methacrylnitril, 2-Vinylfuran und N-Methyl-N-lauryl-methacrylamid.

Wenn der Rest R' in der Sequenz B der Formel II eine Carbonsäurefunktion vorstellt, kann diese Funktion mit Hilfe einer Mineral- oder organischen Base neutralisiert werden, wie mit Ammoniak, Monoäthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin, Isopropanolaminen, Morpholin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol oder die Funktion kann weiterhin in die Form des Natrium-, Kalium- oder Magnesiumsalzes überführt sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können die tertiären Aminfunktionen der Sequenzen A der Formel I (wobei n = 0 ist) mit Hilfe eines Quarternisierungsmittels quarternisiert werden, beispielsweise mit Dimethylsulfat, Äthylbromid und  $\beta$ -Bromäthanol.

Der Prozentsatz der quarternisierten tertiären Aminfunktionen kann von 0 bis 100 % variieren, wobei der Quarternisierungsgrad im Hinblick auf die Bestimmung des Blockpolymerisats ausgewählt sein kann.

Weiterhin können, wie die Formel I ( $n = 1$ ) dies zeigt, ein

Teil oder alle tertiären Aminfunktionen der Sequenzen A der Formel I mit Hilfe einer Mineralsäure oder organischen Säure in die Salzform überführt sein.

Im Hinblick auf die quarternären tertiären Aminfunktionen kann der Prozentsatz der in die Salzform überführten Funktionen von 0 bis 100 % variieren.

Wenig quarternisierte oder in die Salzform überführte Blockmischpolymerisate werden vorzugsweise in Lackaerosolen verwendet, während höher quarternisierte oder in die Salzform überführte Blockmischpolymerisate vorzugsweise in wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Wasserwellenlotionen verwendet werden.

Die Molekulargewichte der nach der vorliegenden Erfindung verwendeten Polymerisate mit zwei und drei Sequenzen können innerhalb weiter Grenzen variieren. Sie werden im allgemeinen im Hinblick auf ihre Bestimmung festgelegt, d.h. für Lacke oder für Wasserwellenlotionen.

Die Polymerisate mit bi- und tri-Sequenzen nach der vorliegenden Erfindung haben im allgemeinen Molekulargewichte zwischen etwa 1000 und 1.000.000, aber vorzugsweise zwischen 2000 und 300.000.

Es wurde bereits angegeben, daß die Zubereitungen der Erfindung in verschiedenen Formen und insbesondere in Form von Wasserwellenlotionen, in Form von Lacken oder weiterhin

in Form von Behandlungszubereitungen dargeboten werden können.

Beispielsweise kann ein Aerosollack für die Haare dadurch erhalten werden, daß man in einem Aerosolbehälter 0,2 bis 5 Gew.% Blockpolymerisat nach der Erfindung, 0 bis 35 und vorzugsweise 0 bis 25 Gew.% Alkohol und 60 bis 99,8 Gew.% unter Druck verflüssigtes Treibgas, wie Dichlordifluormethan und Trichlorfluormethan und ihre Gemische konditioniert.

Als einen solchen Alkohol verwendet man vorzugsweise Äthylalkohol oder Isopropylalkohol.

Eine Lotion für Wasserwellen nach der Erfindung kann beispielsweise dadurch erhalten werden, daß man in eine wässrige oder wäßrig-alkoholische Lösung mit 0 bis 60 % Alkohol, 0,2 bis 10 Gew.% Blockpolymerisat nach der Erfindung einbringt.

Die kosmetischen Zubereitungen nach der Erfindung können weiterhin die üblichen kosmetischen Adjuvantien enthalten, wie Parfume, Farbstoffe, Konservierungsmittel, Weichmacher, Eindickmittel, anionische, kationische oder nicht-ionische Produkte, Silikone, um den Glanz zu verbessern und andere kosmetische Harze.

Die ausgezeichneten kosmetischen Eigenschaften der Zube-

reitungen der Erfindung sind der Gegenwart von wenigstens einer Sequenz der Formel I in den Polymerisaten mit zwei oder drei Sequenzen zu verdanken.

Tatsächlich ermöglichen Vergleichsversuche nachzuweisen, daß, wenn man die Sequenz der Formel I durch andere Sequenzen unterschiedlicher Struktur ersetzt, die dadurch erhaltenen Blockmischpolymerivate nicht in den Haarzubereitungen und insbesondere nicht in den Lacken oder Wasserwellenlototionen aufgrund der Tatsache verwendet werden können, daß bestimmte Eigenschaften mit diesen Arten der Zubereitung unverträglich sind.

Die Eigenschaften der Polymerivate mit zwei und drei Sequenzen nach der Erfindung weisen weiterhin eine ausgezeichnete Löslichkeit und Stabilität in Trägern, die in Lacken oder Wasserwellenlototionen verwendet werden, auf, sind nicht oder nur sehr schwach gegenüber Feuchtigkeit empfindlich, wodurch es möglich ist, zu vermeiden, daß das Haar schmierig und klebrig wird, und bilden einen geschmeidigen Film auf den Haaren, der angenehm zu berühren ist, wobei dieser Film leicht durch einfaches Bürsten oder Kämmen zu entfernen ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Fixierung der Haare, bzw. Frisur, das darin besteht, daß man eine ausreichende Menge einer Zubereitung nach der

Erfindung aufträgt, die Haare auf Wasserwellenrollen einrollt und durch Zuführung äußerer Wärme während etwa 3 bis 20 Minuten trocknet.

Nach einer besonderen Ausführungsform dieses Verfahrens verwendet man die Zubereitung sofort nach dem Spülen der Haare, die man vorausgehend shampooniert hat.

Obwohl das Verfahren zur Herstellung von Blockpolymerisaten bekannt ist, hat die Anmelderin die Hauptetappen, die zu ihrer Bildung führen, dargestellt.

Diese Polymerisationen werden vorzugsweise durch Initiatoren, nämlich "Anionen" eingeleitet, die im allgemeinen Metalle der Gruppe I des Periodensystems der Elemente sind, wie Lithium, Natrium, Kalium, usw. oder die organischen Verbindungen dieser Metalle.

Als solche Verbindungen sind zu erwähnen Diphenylmethyl-natrium, Fluorenyl-lithium, Fluorenyl-natrium, Naphthalin-natrium, Naphthalin-kalium, Naphthalin-lithium, Tetraphenyl-diisodibutan, Phenylisopropylkalium.

Die Auswahl der Polymerisationsinitiatoren ist tatsächlich von großer Bedeutung, da sie die Struktur der Polymerisatsequenz bestimmen. So ermöglicht Naphthalin-natrium die Polymerisation so zu orientieren, daß man ein Mischpolymerisat mit "drei Sequenzen" erhält. Im Gegensatz dazu

orientiert Phenylisopropylkalium oder Diphenylmethyl-natrium die Polymerisation in der Weise, daß man Polymerisate mit "zwei Sequenzen" erhält.

Diese Polymerisationsreaktionen, die zur Bildung von Blockpolymerisaten führen, finden in aprotonischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Benzol, Tetrahydrofuran, Toluol, usw. statt.

Allgemein erhält man die Blockpolymerisate in der folgenden Weise. Zunächst stellt man eine Lösung des Initiators in dem ausgewählten Lösungsmittel her, gibt dann eines der Monomeren zu bevor man eine der beiden Sequenzen herstellt und gibt nach Polymerisation dieses Monomers das zweite Monomer zu, bevor man die andere Sequenz bildet. Am Ende der Polymerisation entaktiviert man das Blockpolymerisat mit einigen Tropfen eines Lösungsmittels, das Protonen enthält wie Methanol.

Wie oben ausgeführt, führt die Auswahl des Initiators zur Bildung eines Polymerisats mit zwei oder drei Sequenzen.

Allgemein bewirkt man die Reaktion, die zur Bildung von Blockpolymerisaten führt, bei einer Temperatur von etwa -70°C. Diese Polymerisationsreaktionen können im Hinblick auf die Herstellung von Blockpolymerisaten offensichtlich nicht mit Hilfe von Monomeren durchgeführt werden, die mo-

bile Wasserstoffatome aufweisen, wobei solche Monomeren, beispielsweise Säuren, Amide, die am Stickstoff nicht substituiert sind, Alkohole, Verbindungen, die  $\alpha$ -Carbonylwasserstoffe enthalten, sind.

Wenn man demzufolge Blockpolymerivate zu erhalten wünscht, die in einer ihrer Sequenzen Säurefunktionen usw. aufweisen, ist es nötig, Monomeren zu verwenden, die später mittels Reaktion zur Bildung dieser Funktionsart führen. Zu diesem Zweck kann man beispielsweise von Monomeren, die eine Esterfunktion aufweisen, ausgehen. Es ist dann durch Hydrolyse möglich, die entsprechenden Säuren zu erhalten.

Ein solches Verfahren kann verwendet werden, wenn man durch Methacrylsäurereste gebildete Sequenzen wünscht.

Um die Erfindung besser verständlich zu machen, folgen ausschließlich zur Erläuterung und ohne Einschränkung der Erfindung, mehrere Herstellungsbeispiele für Blockpolymerivate sowie mehrere Beispiele für kosmetische Zubereitungen, die diese Blockpolymerivate enthalten.

#### Beispiele für die Herstellung

##### Mischpolymerivate mit zwei Sequenzen

###### Beispiele 1 - 8

###### Beispiel 1 - Herstellung eines Polymerisats:

Lauryl-methacrylat-2-N,N-Dimethylamino-äthyl-methacrylat

In einen Behälter mit einem Fassungsvermögen von 4 Liter, ausgestattet mit einem mechanischen Rührwerk, einer Bromampulle, einer Zuführungsrohre für Stickstoff, einer Ein tauchröhre, die geeignet ist zu Entnahmen des Reaktions gemischs und einem Thermometer, führt man 2 Liter wasserfreies destilliertes Tetrahydrofuran ein. Man kühlt dann den Behälter bei einer Temperatur von  $-60^{\circ}\text{C}$  mit Hilfe eines Trockeneis-Methanolgemischs.

Die ganze Vorrichtung befindet sich unter einer Stickstoff atmosphäre, die sorgfältig durch Erhitzen auf  $400^{\circ}\text{C}$  in Gegenwart von Kupferfolien gereinigt wurde, wobei der Stickstoffstrom in gleicher Weise durch Leiten über wasserfreies Kaliumhydroxid oder über wasserfreies Magnesiumperchlorat gereinigt wurde.

Durch die Bromampulle gibt man tropfenweise unter Rühren 12,5 ml einer Lösung von Diphenylmethyl-natrium in Tetrahydrofuran (0,8 Mol pro Liter) unter weiterem Rühren 100 g reines Laurylmethacrylat im Verlauf von 15 Minuten zu.

Nach Rühren gibt man dann ebenfalls im Verlauf von 15 Minuten bei der gleichen Temperatur ( $-60^{\circ}\text{C}$ ) 100 g 2-N,N-Dimethylamino-äthyl-methacrylat zu.

Die Temperatur steigt langsam und nach dem die Wärmeabgabe der Polymerisation aufhört, deaktiviert man das Polymerisat

mit zwei Sequenzen, dessen beide Sequenzen durch das Lauryl-polymethacrylat und das 2-N,N-Dimethylamino-äthyl-polymethacrylat gebildet sind. Im allgemeinen führt man die zuletzt bezeichnete Stufe mit Hilfe von einigen Tropfen Methanol durch. Die Lösung wird dann praktisch farblos und man destilliert das Tetrahydrofuran ab und löst den Polymerisat-rückstand in Chloroform und fällt dann mit Petroläther aus. Nach zwei Lösungen in Chloroform und zwei Ausfällungen in Petroläther trocknet man das Polymerisat unter reduziertem Druck.

Man erhält auf diese Weise ein Blockmischpolymerisat mit zwei Sequenzen mit einer Ausbeute von 80 %.

Die Elementaranalyse zeigt, daß das Polymerisat 45 Gew.% 2-Dimethylamino-äthyl-polymethacrylat und 55 Gew.% Lauryl-polymethacrylat gebildet ist.

Das Durchschnittsmolekulargewicht, errechnet in Toluol, beträgt 80.000.

Dieses Blockmischpolymerisat mit zwei Sequenzen ist in dem Freongemisch 11/12 (60/40) löslich; es ist ebenso löslich in absolutem Alkohol.

Dieses Blockmischpolymerisat mit zwei Sequenzen kann durch das Dimethylsulfat quarternisiert werden, und das auf diese Weise erhaltene Mischpolymerisat ist ebenso nützlich in Freon und absolutem Alkohol sowie in einem 50/50 Alkohol-

Wassergemisch.

Beispiele 2 - 8 (siehe Tabelle I)

Die Blockmischpolymerisate mit zwei Sequenzen in der Tabelle I sind nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt.

Mischpolymerisate mit drei Sequenzen

Beispiele 9 - 12 (siehe Tabelle II)

Diese Blockmischpolymerisate mit drei Sequenzen der Tabelle II sind nach dem gleichen Arbeitsverfahren wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt.

Quaternisierte oder in die Salzform überführte Mischpolymerisate

Beispiel 13

In einen Behälter mit 500 ml Fassungsvermögen, führt man 200 g wasserfreies destilliertes Tetrahydrofuran und 40 g Blockmischpolymerisat nach Beispiel 2 ein. Nach vollständigem Lösen des Mischpolymerisats führt man 3,2 g destilliertes Dimethylsulfat ein und röhrt die Lösung 24 Stunden bei Raumtemperatur. Man destilliert danach das Tetrahydrofuran unter reduziertem Druck.

Man erhält auf diese Weise mit 95%iger Ausbeute ein Blockmischpolymerisat aus 27,9 % Hexylmethacrylat, 55,6 % 2-N,N-Dimethylamino-äthyl-methacrylat und 16,5 % 2-N,N-Dimethylamino-äthyl-methacrylat, das mit Hilfe von Dimethylsulfat

quaternisiert ist.

Beispiele 14 - 21 (siehe Tabelle III)

Die in der Tabelle III angegebenen Polymerisate (Blockmischpolymerisate) sind nach dem gleichen Verfahren wie oben in Beispiele 13 beschrieben, hergestellt.

Beispiele 22 und 23 (siehe Tabelle III)

Diese in die Salzform überführten Polymerisate sind ebenso nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 13 beschrieben, hergestellt.

In der nachfolgenden Tabelle I sind die folgenden Katalysatoren verwendet:

- a) Diphenylmethylnatrium
- b) Phenylisopropylkalium

Als Lösungsmittel zum Messen des Zahlenmittelwerts des Molekulargewichts wurden verwendet:

- c) Toluol
- d) Cyclohexanon

- x Die Einführung von Äthylenoxid erfolgt durch 4 Stunden langes Einperlen bei 60°C, wonach man das Mischpolymerisat mit Wasser reaktiviert.
- xx Nach Einführen von Octamethylcyclotetrasiloxan hält man die Temperatur 4 Stunden bei 60°C und entaktiviert dann das Polymerisat mit Wasser.

**Tabelle I - Blockmischpolymerate mit zwei Sequenzen**

Bei- sp.	Monomer 1	Monomer 2	Menge (g)	Katalys.- lösung in THF (ml)	Katalys.- menge (mg)	Auss- beu- te %	Zahlenmit- telwert des Mole- kulargew. C H N	Elementar- analyse in dem Mischpoly merisat	Gew.-Verh- von 1/2 in dem
2	Hexylmethacrylat	N,N-Dimethyl- aminoäthyl- methacrylat	135	130	60	2865(a)	75	36 000(c) 64,0 9,9 6,3	30/70
3	Butylmethacrylat	N,N-Dimethyl- aminoäthyl- methacrylat	132	130	60	2865(a)	85	24 000(c) 63,1 9,9 5,9	34/66
4	Methylmethacry- lat	N,N-Dimethyl- aminoäthyl- methacrylat	130	130	60	2865(a)	80	24 000(c) 60,8 9,0 4,1	54/46
5	Styrol	N,N-Dimethyl- aminoäthyl- methacrylat	100	50	60	474(b)	76	125 400(c) 82,6 8,4 2,7	69/31
6	Butylmethacry- lat	N,N-Dimethyl- aminoäthyl- methacrylat	250	150	40	3820(a)	78	31 600(d) 64,5 9,1 3,6	60/40
7x	N,N-Dimethyl- aminoäthyl- methacrylat	Athylencoxid	50	50	10	955(a)	55		69/11
8xx	N,N-Dimethyl- aminoäthyl- methacrylat	Octamethyl- cyclotetra- siloxan	50	50	10	955(a)	63		277/23

N77/23

55

89

128

Tabelle II - Blockmischpolymerisate mit drei Sequenzen

Bei- sp.	Monomer 1	Monomer 2	Menge (g) 1 2	Katalys.- lösung in THF (ml)	Aus- beu- te (%)	Zahlenmit- telwert des Mole- kulargew. (%)	Elementar- analyse von 1/2 in dem Misch- polymer.
9	Butylmethacry- lat	N,N-Dimethylamino- äthylmethacrylat	70	35	2640(e)	80	31 800(d) 65,9 8,8 4,8 46/54
10	Butylmethacry- lat	N,N-Dimethyl- aminoäthyl- methacrylat	250 150	200	8120(f)	75	22 000(d) 64,1 9,4 3,5 60/40
11	Styrol	N,N-Dimethyl- aminoäthyl- methacrylat	35 35	20	1510(e)	85	45 600(d) 76,9 8,9 4,1 54/46
12	N,N-Dimethyl- aminoäthyl- methacrylat	Butylmeth- acrylat	60 140	200	4060(f)	65	70 000(c) 64,2 9,2 3,8 43/57

Als Initiator verwendet:

(e) Naphthalin-natrium  
(f) 1,1-Diphenyläthylen-natrium

Die Blockmischpolymerisate 9 bis 11 sind solche des Typs:  
AAA-BBB-AAA  
Das Polymerisat 12 hat die Sequenzfolge:

Lösungsmittel zum Messen des Molekulargewichts:

{c} Toluol  
{d} Cyclohexanon

2558928

Tabelle III - Quarternisierte Polymerisate

Rei- spiel	Verwendetes Polymerisat von Beispield Nr.	Gewicht (g)	Reagenz (g)	% der Quar- ter- nierung oder Salzbildung	Aus- beute (%)	Zusammensetzung der erhaltenen Polymerisate in g/100 g
14	3	40	3,2(a)	15,1	95	Butylmethacrylat 2-N,N-Dimethylamino-äthyl-methacrylat 2-N,N-Dimethylamino-äthyl-methacrylat, quarternisiert 16,6
15	4	40	3,2(a)	21,7	95	Methylmethacrylat 2-N,N-Dimethylamino-äthyl-methacrylat 2-N,N-Dimethylamino-äthyl-methacrylat, quarternisiert 16,6
16	1	40	3,2(a)	19,2	90	Laurylmethacrylat 2-N,N-Dimethylamino-äthyl-methacrylat 2-N,N-Dimethylamino-äthyl-methacrylat quarternisiert 16,6
17	6	40	3,2(a)	25	95	Butylmethacrylat 2-N,N-Dimethylamino-äthyl-methacrylat 2-N,N-Dimethylamino-äthyl-methacrylat quarternisiert 16,6
18	9	10	0,8(a)	18,5	95	Butylmethacrylat 2-N,N-Dimethylamino-äthyl-methacrylat 2-N,N-Dimethylamino-äthyl-methacrylat quarternisiert 16,6
19	9	10	0,79(b)	18,5	90	Butylmethacrylat 2-N,N-Dimethylamino-äthyl-methacrylat 2-N,N-Dimethylamino-äthyl-methacrylat quarternisiert 16,6

66028/0983

2

2558928

Tabelle III - Quarternisierte Polymerisate (Fortsetzung)

Bei- spiel Nr.	Verwendetes Polymerisat von Beispiel Nr.	Reagenz (g)	% der Quar- ter- nierung oder Salzbildung	Ausbeute (%)	Zusammensetzung der erhaltenen Polymerisate in g/100 g
20	9	10	0,69(c)	18,5	90 Butylmethacrylat 2-N,N-Dimethylamino-äthyl-methacrylat 2-N,N-Dimethylamino-äthyl-methacrylat, quarternisiert, 43 41,2
21	10	40	0,8(a)	25	95 Butylmethacrylat 2-N,N-Dimethylamino-äthyl-methacrylat 2-N,N-Dimethylamino-äthyl-methacrylat, quarternisiert, 55,6 27,8
22	9	10	0,46(d)	37	96 Butylmethacrylat 2-N,N-Dimethylamino-äthyl-methacrylat 2-N,N-Dimethylamino-äthyl-methacrylat, in Salzform überführt, 44 32,5
23	9	10	1,14(e)	37	95 Butylmethacrylat 2-N,N-Dimethylamino-äthyl-methacrylat 2-N,N-Dimethylamino-äthyl-methacrylat, in Salzform überführt, 41,3 30,5

609828 / 0983

Mittel zum Quarternisieren oder zur Salzbildung:

- (a) Dimethylsulfat      (d) Salzsäure
- (b)  $\beta$ -Bromäthanol      (e) Milchsäure
- (c) Äthylbromid

- 23 -

Beispiele für Zubereitungen

Beispiel A

Man stellt nach der Erfindung eine Wasserwellenlotion für Haare her, wozu man die folgenden Bestandteile mischt:

- Blockmischpolymerisat nach Beispiel 1, 2, 3, 7, 8, 13,		
14, 16, 17, 19, 20, 21, 22 oder 23	2	g
- Äthylalkohol	50	g
- Wasser, q.s.p.	100	g

Nach Aufbringen dieser Lotion auf das Haar werden die Haare über Lockenwickel gerollt und dann unter einem Helm getrocknet. Man erhält auf diese Weise ausgezeichnete Wasserwellen, wobei die Haare geschmeidig und weich und angenehm zu berühren sind.

Beispiel B

Man stellt nach der Erfindung einen Haarlack durch Mischen der folgenden Bestandteile her:

- Blockmischpolymerisat, hergestellt nach Beispiel 1, 2, 3,		
4, 5, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18 oder 21	8	g
- Äthylalkohol, q.s.p.	100	g

25 g dieser Lösung konditioniert man in einer Aerosolflasche mit 45 g Trichlorfluormethan und 30 g Dichlertdifluormethan.

Beispiel C

Man stellt nach der Erfindung einen Haarlack aus den fol-

- 24 -

genden Bestandteilen her:

- Blockmischpolymerisat mit zwei Sequenzen, hergestellt nach Beispiel 1 2 g
- Trichlorfluormethan 45 g
- Dichlordifluormethan 40 g

#### Beispiel D

Man stellt nach der Erfindung eine Wasserwellenlotion für Haare durch Mischen der folgenden Bestandteile her:

- Blockmischpolymerisat mit zwei Sequenzen, hergestellt nach Beispiel 2, 3, 4, 13 oder 14 2 g
- Äthylalkohol 50 g
- Wasser, q.s.p. 100 g

Nach dem man die Haare schampooiert hat, spült man sie und bringt die Lotion einheitlich auf. Danach werden die Haare über Lockenwickel eingerollt und getrocknet. Man erhält schöne Locken mit ausgezeichneter Haltbarkeit.

#### Beispiel E

Man stellt nach der Erfindung einen Haarlack durch Mischen der folgenden Bestandteile her:

- Blockmischpolymerisat mit zwei Sequenzen, hergestellt nach Beispiel 2, 3, 4, 13 oder 14 8 g
- Isopropylalkohol, q.s.p. 100 g

25 g dieser Lösung konditioniert man in einer Aerosolbombe

-25-

mit 45 g Trichlorfluormethan und 30 g Dichlordifluormethan.

#### Beispiel F

Man stellt nach der Erfindung eine Wasservellenlotion für Haare durch Mischen der folgenden Bestandteile her:

- Blockmischpolymerisat mit zwei Sequenzen, hergestellt nach Beispiel 14	2	g
- Isopropylalkohol	50	g
- Wasser, q.s.p.	100	g

#### Beispiel G

Man stellt nach der Erfindung eine Wasserwellenlotion für Haare durch Mischen der folgenden Bestandteile her:

- Blockmischpolymerisat mit zwei Sequenzen, hergestellt nach Beispiel 16	2	g
- Äthylalkohol	50	g
- Parfum	0,1	g
- Wasser, q.s.p.	100	g

Sofort nach dem Spülen der Haare nach dem Schampooieren, trägt man die Lotion auf das Haar auf. Die Haare rollt man dann über Lockenwickler und trocknet 15 Minuten. Die erhaltenen Wasserwellen haben eine ausgezeichnete Haltbarkeit, wobei die Haare glänzen und weich zu berühren sind.

#### Beispiel H

Man stellt einen Haarlack der folgenden Formel her:

- Blockmischpolymerisat mit zwei Sequenzen, hergestellt nach Beispiel 2, 3, 4, 13 oder 14 2 g
- Trichlorfluormethan 45 g
- Dichlordifluormethan 40 g

Beispiel I

Man stellt einen Haarlack in der folgenden Weise her:

Man verwendet ein Gemisch der folgenden Bestandteile:

- Blockmischpolymerisat mit zwei Sequenzen, hergestellt nach Beispiel 15 8 g
- Äthylalkohol, q.s.p. 100 g

Man führt 25 g der erhaltenen Lösung in einen Aerosolbehälter mit 45 g Trichlorfluormethan und 30 g Dichlordifluormethan.

Beispiel J

Man stellt einen Haarlack in der folgenden Weise her:

- Polymerisat nach Beispiel 1, 2, 3, 5, 11, 13, 16, 17 oder 21 2 g
- Trichlorfluormethan 59 g
- Dichlordifluormethan 39 g

Beispiel K

Man stellt einen Haarlack in der folgenden Weise her:

- Polymerisat nach Beispiel 5 oder 11 2 g
- Isopropylalkohol 23 g
- Trichlorfluormethan 45 g
- Dichlordifluormethan 30 g

Beispiel L

Man stellt einen Haarlack in der folgenden Weise her:

- Polymerisat nach Beispiel 17	1,25	g
- Äthylalkohol	48,75	g
- Kohlenmonoxid (5 Bar)	2	g

Beispiel M

Man stellt einen Haarlack in der folgenden Weise her:

- Polymerisat nach Beispiel 21	1	g
- Äthylalkohol	49	g
- Kohlendioxid (5 Bar)	2	g

Beispiel N

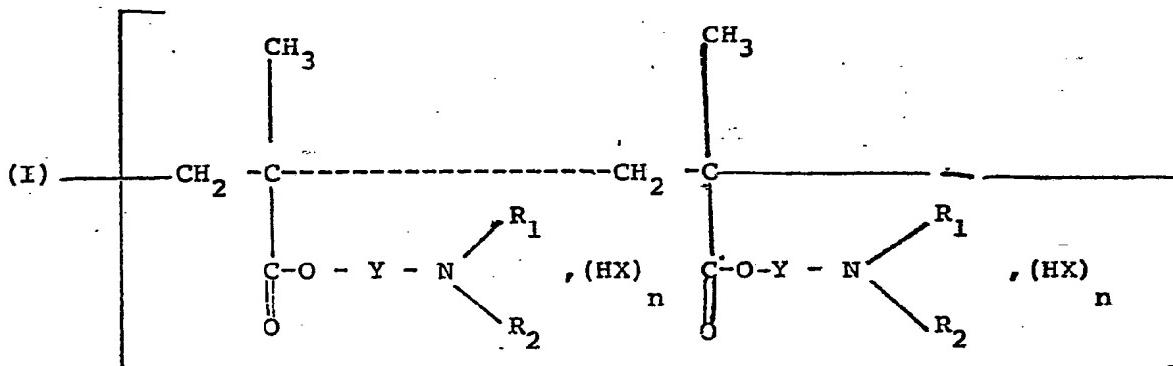
Man stellt einen Haarlack in der folgenden Weise her:

- Polymerisat nach Beispiel 21	1	g
- Isopropylalkohol	49	g
- Kohlendioxid (5 Bar)	1,6	g

Patentansprüche:

## P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Zur Haarbehandlung geeignete kosmetische Zubereitungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie in einem geeigneten kosmetischen Träger wenigstens ein Mischpolymerisat mit zwei oder drei Sequenzen aufweist, wobei es einerseits wenigstens eine Sequenz (A) der nachfolgenden allgemeinen Formel enthält:

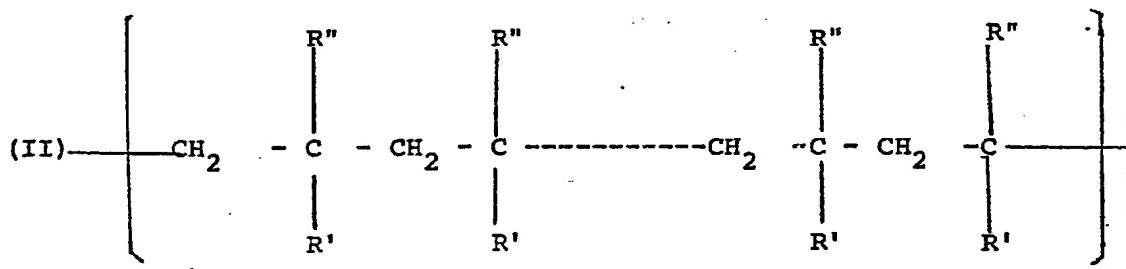


worin:

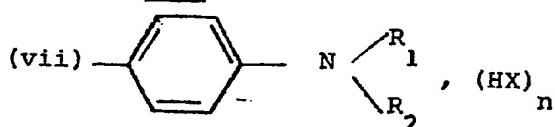
- Y eine gesättigte Kohlenwasserstoffkette mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Kohlenwasserstoffkette mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, die durch Heteroatome, wie Schwefel oder Sauerstoff, unterbrochen ist, darstellt,
- die Reste R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> gleich oder verschieden sind, und Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind,
- n = 0 oder 1 ist, und HX eine organische oder Mineral-säure, nämlich Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Milch-säure und/oder Essigsäure ist, und

andererseits wenigstens eine Sequenz (B) enthält, die man durch Polymerisation eines auf anionischem Weg polymerisierbaren Monomers erhält.

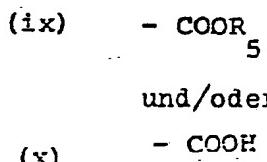
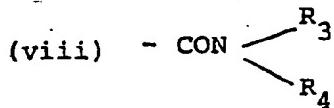
2. Zubereitung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sequenz B der nachfolgenden allgemeinen Formel entspricht:



- R' eine Gruppe



R'' ein Wasserstoffatom oder

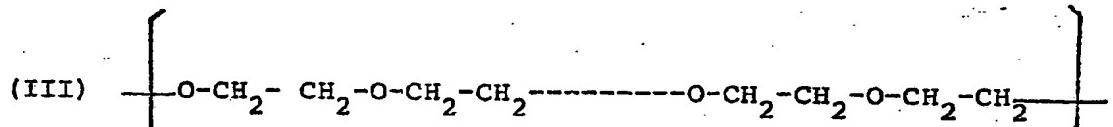


R" ein Methylrest

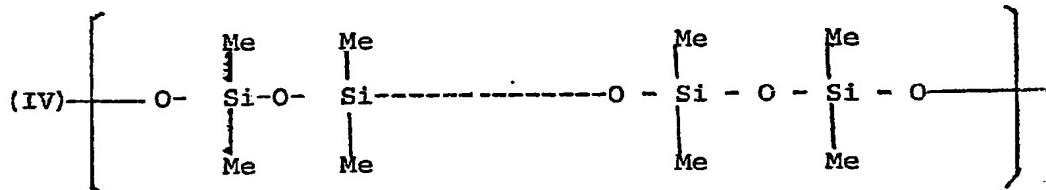
ist, und

worin die Reste R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, n und HX die gleiche Bedeutung wie in dem Anspruch 1 haben, R<sub>3</sub> eine gesättigte Kohlenwasserstoffkette mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, R<sub>4</sub> ein Methyl- oder Äthylrest und R<sub>5</sub> eine gesättigte Kohlenwasserstoffkette mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist.

3. Zubereitung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sequenz B der nachfolgenden allgemeinen Formel entspricht:



4. Zubereitung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sequenz B der nachfolgenden allgemeinen Formel entspricht:



5. Zubereitung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sequenz A der Formel I hergestellt ist durch die Polymerisation eines Monomers, wie Methacrylaten von 2-(N,N-Dimethylamino)-äthyl, 2-(N,N-Diäthylamino)-äthyl, 2- $\angle 2'$ -(N,N-Dimethylamino)-äthoxy $\angle$ -äthyl und 2- $\angle 2'$ -(N,N-Diäthylamino)-äthoxyäthyl.

6. Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß n = 0 ist bei den Sequenzen A der Formel I, die tertiären Aminfunktionen mit Hilfe eines Quarternisierungsmittels auf einem Gehalt zwischen 0 und 100 % quarternisiert sind.

7. Zubereitung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Quarternisierungsmittel Dimethylsulfat, Äthylbromid oder  $\beta$ -Bromäthanol ist.

8. Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Sequenzen B der Formel I erhalten sind durch Polymerisation eines Monomers wie Styrol, 4-Methylstyrol, 2-Vinylpirydin, sein Chlorhydrat und Lactat, 4-Vinylpyridin, sein Chlorhydrat

und Lactat, para-Dimethyl-aminostyrol, sein Chlorhydrat und Lactat, Methyl-, Äthyl-, Butyl-, Hexyl-, Octyl-, Lauryl- und Stearylmethacrylaten, Methacrylnitril, 2-Vinylfuran und N-Methyl-N-laurylmethacrylamid.

9. Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß, wenn R' in der Sequenz B der Formel II eine Carbonsäurefunktion ist, diese Funktion mit Hilfe einer Mineral- oder organischen Base neutralisiert, nämlich mit Ammoniak, Monoäthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin, Isopropanolaminen, Morpholin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol oder auch in die Salzform in Form der Natrium-, Kalium- oder Magnesiumsäze überführt ist.

10. Zubereitung gemäß einem der vorausgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Blockpolymerisat mit zwei oder drei Sequenzen ein Molekulargewicht zwischen 1000 und 1.000.000, vorzugsweise zwischen 2000 und 300.000 hat.

11. Zubereitung gemäß einem der vorausgehenden Ansprüche, in Form von Aerosollacken, dadurch gekennzeichnet, daß diese enthalten 0,2 bis 5 Gew.% wenigstens ein Blockpolymerisat mit zwei oder drei Sequenzen, 0 bis 35 % und vorzugsweise 0 bis 25 Gew.% Alkohol und 60 bis 99,8 Gew.% unter Druck verflüssigtes

Treibgas.

12. Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, in Form von Wasserwellenlotionen, dadurch gekennzeichnet, daß diese enthält in wässriger oder wässrig-alkoholischer Lösung mit einem Gehalt von 0 bis 60 % Alkohol, 0,2 bis 10 Gew.% wenigstens ein Block-polymerisat mit zwei oder drei Sequenzen.

13. Zubereitung gemäß einem der vorausgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie weiterhin herkömmliche kosmetische Adjuvantien enthält, wie Parfume, Farbstoffe, Konservierungsmittel, Weichmacher, Eindickmittel, anionische, kationische oder nicht-ionische Produkte, Silikone oder andere kosmetische Harze.

14. Verfahren zum Fixieren der Haare bzw. der Frisur, dadurch gekennzeichnet, daß man auf den Haaren eine ausreichende Menge einer Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 aufträgt, die Haare über Wasserwellenrollen einrollt, und sie unter Zuführung äußerer Wärme 3 bis 20 Minuten trocknet.

15. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zubereitung unmittelbar nach dem Spülen der Haare nach dem Shampooieren aufträgt.